

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>A01N 25/34, 25/00, 57/20 // (A01N 57/20, 25:34, 25:00)</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31528</b>
		<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b>	4. September 1997 (04.09.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/00727		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 17. Februar 1997 (17.02.97)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 07 850.4      1. März 1996 (01.03.96)      DE 196 07 849.0      1. März 1996 (01.03.96)      DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PRIESNITZ, Uwe [DE/DE]; Severinstraße 60, D-42657 Solingen (DE). HÖLTERS, Jürgen [DE/DE]; Emil-Nolde-Strasse 46, D-51375 Leverkusen (DE). PENNERS, Gunther [NL/DE]; Kömerstrasse 6, D-51373 Leverkusen (DE). REHBOLD, Bodo [DE/DE]; Leipziger Strasse 18, D-50858 Köln (DE). RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
<b>(54) Title:</b> HERBICIDE IMPLANTS FOR PLANTS			
<b>(54) Bezeichnung:</b> HERBIZIDIMPLANTATE FÜR PFLANZEN			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns plant-treatment agents based on systemic herbicides which are incorporated in solid shaped bodies and implanted in the plants to be treated. The invention also concerns methods of producing such agents and methods of treating individual plants with systemic herbicides incorporated in solid shaped bodies, the herbicides being introduced in this form into the plant's vascular system, thus enabling trees in particular, as well as other undesired plants, to be killed. Suitable herbicides are bialaphos, glufosinates and glyphosates as well as salts of these compounds, plus N-phosphonomethylglycine esters with 1-10 C-atoms in the ester alkyl group, e.g. the ethyl ester. Herbicide implants of this kind with a rod-shaped structure have been found to be particularly appropriate.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft neue Pflanzenbehandlungsmittel auf Basis von systemischen Herbiziden, welche in feste geformte Körper eingearbeitet in die Zielpflanzen implantiert werden können, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verfahren zur Behandlung von Einzelpflanzen mit in feste geformte Körper eingearbeiteten systemischen Herbiziden, die in dieser Form in die Saftleitungsbahnen der Pflanzen eingebracht werden, wodurch insbesondere Bäume wie auch andere unerwünschte Pflanzen abgetötet werden können. Hierfür besonders geeignete Herbizide sind Bialaphos, Glufosinate und Glyphosate sowie Salze dieser Verbindungen, außerdem N-Phosphonomethylglycinester mit 1-10 C-Atomen im Alkylester-Teil, z.B der Ethylester. Als besonders zweckmäßig haben sich erfindungsgemäße Herbizid-Implantate mit stabförmiger Struktur erwiesen.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## HERBIZIDIMPLANTATE FÜR PFLANZEN

5 Die Erfindung betrifft neue Pflanzenbehandlungsmittel auf Basis von systemischen  
Herbiziden, welche in feste geformte Körper eingearbeitet in die Zielpflanzen im-  
plantiert werden können, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verfahren zur Be-  
handlung von Einzelpflanzen mit in feste geformte Körper eingearbeiteten  
systemischen Herbiziden, die in dieser Form in die Saftleitungsbahnen der  
10 Pflanzen eingebracht werden, wodurch insbesondere Bäume wie auch andere uner-  
wünschte Pflanzen abgetötet werden können.

Es ist bereits bekannt, daß Lösungen von bestimmten Schädlingsbekämpfungs-  
mitteln oder "Pestiziden" (insbesondere von Insektiziden) durch sogenannte "trunk  
implantation" in Bäume eingebracht werden können (vgl. J. Econ. Entomol 61  
(1968), 778-783; loc. cit. 64 (1971), 1295-1298; loc. cit. 72 (1979), 51-54; loc. cit.  
15 81 (1988), 1668-1671; US 4342176).

Es ist auch bekannt, daß derartige Wirkstoffe in feste Formkörper eingearbeitet zur  
Schädlingsbekämpfung an bestimmten Pflanzen, insbesondere an Bäumen, ver-  
wendet werden können (vgl. EP 564945, JP 58039602 - zitiert in Chem. Abstracts  
98: 193401).

20 Weiter ist eine Vorrichtung zur transcuticularen Applikation von Wirkstoffen an  
Pflanzen in Form eines den Wirkstoff speichernden Wirkstoffträgers bekannt (vgl.  
EP 254196). Dieser Wirkstoffträger befindet sich jedoch bei der Anwendung an  
der Pflanzenoberfläche und nicht im Innern der Pflanze.

25 Ferner ist eine Methode bzw. Vorrichtung zur Anwendung von Herbiziden an  
Bäumen bekannt, bei welcher der Wirkstoff über eine Art Lochstanze ("punch  
hammer") in den Baum eingeführt wird (vgl. US 5086584). Diese Applikations-  
methode ist jedoch relativ komplex; es bestand daher Bedarf für eine einfachere  
Anwendungsform zur Abtötung unerwünschter Bäume und anderer Pflanzen.

30 Weiterhin werden Herbizide im allgemeinen formuliert, d.h. mit bestimmten Zu-  
schlagstoffen kombiniert, mit Hilfe mechanischer Ausbringungsgeräte - meist  
Spritzgeräte - zur Abtötung von unerwünschten Pflanzen eingesetzt.

Die Aufgabe, unerwünschte Bäume und Sträucher aus Waldbeständen oder aus Garten- und Parkanlagen zu entfernen, gewinnt derzeit eine immer stärker werdende Bedeutung. Die Lösung dieser Aufgabe ist mit mechanischen Mitteln praktisch nur kleinflächig möglich und dies auch nur mit großem personellem, 5 finanziellem und technischem Aufwand. Der Einsatz von Herbiziden über Spritzapplikation ist zwar technisch möglich, unter Umweltaspekten jedoch unbefriedigend.

Gegenstand der Erfindung sind:

- 10 (1) systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel, bei denen die Herbizid-Wirkstoffe in homogener Verteilung in einem polymeren Trägermaterial als Bindemittel enthalten sind und die in den Bereich der Saftleitungsbahnen von abzutötenden Einzelpflanzen eingebracht werden können;
- 15 (2) Verfahren zur Herstellung von festen geformten Pflanzenbehandlungsmitteln nach (1), die in den Bereich der Saftleitungsbahnen von Einzelpflanzen eingebracht werden können, dadurch gekennzeichnet, daß systemische Herbizid-Wirkstoffe mit polymeren Trägerstoffen auspolymerisiert oder vermischt und dann ausgeformt werden;
- 20 (3) Verfahren zur Behandlung von Einzelpflanzen mit systemisch wirkenden Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel nach (1), bei denen Herbizid-Wirkstoffe, die in einem polymeren Trägermaterial als Bindemittel enthalten sind, in den Bereich der Saftleitungsbahnen der abzutötenden Pflanzen eingebracht werden.
- 25 Überraschenderweise können nach dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren unerwünschte Bäume und Sträucher auf sehr einfache Weise beseitigt werden. Die erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel können in kleine, mit üblichen Handbohrern erzeugte Löcher in den Zielpflanzen eingelegt oder "implantiert" bzw. "eingepfropft" werden. Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren zeichnet sich durch besonders einfache Handhabung - teure "Spezialgeräte" werden nicht  
30 benötigt - und durch die gezielte Anwendung der Wirkstoffe an den Orten, an denen ihre Wirkung erwünscht ist, unter Vermeidung unerwünschter Kon-

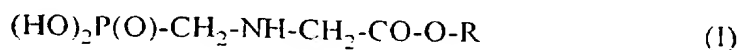
tamination der Umgebung, aus. Angesichts der sonst üblichen Praxis bei der Anwendung von Herbiziden stellt die nun gefundene neue Anwendungsmöglichkeit unter ökonomischen wie auch unter ökologischen Aspekten eine wertvolle Bereicherung des Standes der Technik dar.

- 5 Die Erfindung betrifft vorzugsweise systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel, in Form von die Wirkstoffe enthaltenden "Formkörpern" oder "Implantaten", welche in die Zielpflanzen eingebracht werden, wonach die Implantate vom Saftstrom aufgelöst und in den Pflanzen verteilt werden.
- 10 Die Erfindung betrifft bevorzugt systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel, bei denen die Wirkstoffe aus den herbizid wirksamen Verbindungen ausgewählt sind, die üblicherweise zur Abtötung von unerwünschten Pflanzen im semiselektiven oder im nicht-selektiven Bereich der Unkrautbekämpfung verwendet werden und im Handel erhältlich sind.
- 15 Wie darüberhinaus gefunden wurde, sind für diesen neuen Anwendungszweck auch bestimmte N-Phosphonomethylglyciner (welche noch nicht im Handel erhältlich sind) als Wirkstoffe hervorragend geeignet.

Die Erfindung betrifft insbesondere Herbizide enthaltende feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel, bei denen die Wirkstoffe aus der nachstehenden Stoffgruppe (bezeichnet mit den rationellen Namen sowie gegebenenfalls den "common names") ausgewählt sind:

20

- $\gamma$ -(Hydroxymethylphosphinyl)-L- $\alpha$ -aminobutyryl-L-alanyl-L-alanin ("Bialaphos");
- 2-Amino-4-(hydroxymethylphosphinyl)-buttersäure ("Glufosinate");
- 25 - N-Phosphonomethyl-glycin ("Glyphosate"); sowie
- N-Phosphonomethyl-glyciner der allgemeinen Formel (I)



in welcher

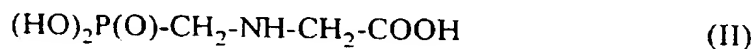
R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, steht.

5 Neben diesen "reinen Wirkstoffen" können auch anwendungsübliche Salze dieser Verbindungen, wie z.B. Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Methylammonium-, Ethylammonium-, n- oder i-Propylammonium-, n-, i-, s- oder t-Butylammonium-, Cyclopentylammonium-, Cyclohexylammonium-, Dimethylammonium-, Diethylammonium-, Di-n-propylammonium-, Di-i-propylammonium-, Dibutylammonium-, Dicyclopentylammonium- und Dicyclohexylammonium-Salze sowie Trimethylsulfonium- und Triethylsulfonium-Salze in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln verwendet werden. Als Beispiel für ein derartiges Salz sei das Trimethylsulfonium-Salz des N-Phosphonomethyl-glycins (common name: "Sulfosate") genannt.

15 Auch Säureaddukte der oben genannten Wirkstoffe, d.h. Additionsprodukte dieser Verbindungen mit Säuren, beispielsweise mit Salzsäure (Chlorwasserstoff, Hydrogenchlorid), Bromwasserstoff (Hydrogenbromid), Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure, Butansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure, können in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln verwendet werden.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden N-Phosphonomethyl-glycinester der Formel (I) sind bereits bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden; es ist auch bekannt, daß N-Phosphonomethyl-glycinester herbizide Eigenschaften aufweisen (vg. DE 2 152 826, DE 2 166 573, US 3 977 860).

25 Man erhält die N-Phosphonomethyl-glycinester der allgemeinen Formel (I), wenn man N-Phosphonomethyl-glycin der Formel (II)



mit einem Alkohol der Formel (III)



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

5 in Gegenwart einer Säure, wie z.B. Hydrogenchlorid (Chlorwasserstoff), bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C umgesetzt und das hierbei gebildete Säureaddukt der Verbindung der Formel (I) - gegebenenfalls nach Zwischenisolierung - mit einem Säurebindemittel, wie z.B. Triethylamin oder Propylenoxid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10 Die Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von systemisch wirkenden Herbiziden mittels Formkörpern, die in Bäume und strauchartige Pflanzen eingesetzt werden, um diese abzutöten. Diese "Implantate" werden vom Saftstrom aufgenommen und in der Pflanze verteilt.

Die Erfindung betrifft vorzugsweise eine neuartige Verwendung von semi-selektiv oder nicht-selektiv wirksamen systemischen Herbiziden.

15 Die Erfindung betrifft insbesondere eine neuartige Verwendung von systemischen Herbiziden aus der Reihe Bialaphos, Glufosinate, Glyphosate und von Salzen dieser Verbindungen, sowie die neuartige Verwendung von N-Phosphonomethylglycin-ethylester.

20 Erfindungsgemäß wird das Implantat in innigen Kontakt mit der Zielpflanze gebracht, sodaß der enthaltene Wirkstoff über den Saftstrom in die Pflanze gelangt und dort über den Stoffwechsel in der Pflanze verteilt wird.

Die erfindungsgemäßen Implantate bestehen vorzugsweise aus dem reinen Wirkstoff und einem geeigneten Bindemittel für die Formgebung.

25 Überraschenderweise können die reinen Wirkstoffe in fester Form mit geringen Mengen Bindemittel ohne die Kombination mit den sonst üblichen Formulierungshilfsstoffen und ohne die Verwendung spezieller Applikatoren und/oder Dispenser unmittelbar zur Abtötung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

Geeignete Bindemittel sind solche, die den Wirkstoff in fester Form aufnehmen und binden können. Hierzu gehören natürliche und synthetische Polymere und Latices.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formkörper oder Implantate weist eine stabförmige Struktur auf.

Der Wirkstoff kann in Form von Mikrokapseln in einem Polymer eingebettet sein oder in einer Matrix vorliegen.

10 Geeignete Polymere zur Ausbildung des Wirkstoffträgers sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, plastifiziertes Polyvinylchlorid, plastifiziertes Polyamid, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Gelatine, Wachse, Polysaccharosen, Polymerisate von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Polyhydroxyalkylacrylate oder Silikonkautschuke.

Als polymere Bindemittel seien genannt:

15 Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen und Polyisobutylen, Vinylpolymere wie Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Homo- und Copolymere von N-Vinyl-pyrrolidon wie Polyvinylpyrrolidon und N-Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylacetat, Polystyrol und Polyacrylnitril, Acryl- und Methacryl-polymere, Homo- und Copolymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und deren Salze, Polyamide, Polycarbonate, Polyacetale, Epoxyharze, Polyester, Polyurethane, Polyalkylenterephthalate, Polyarylether und Polyimide - sowie  
20 Mischungen dieser Polymeren.

25 Als weitere mögliche Bindemittel seien Copolymere von Olefin/Vinyl-Estern wie Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere, Olefin/Acrylat- und Olefin/Methacrylat-Copolymere wie Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Ethylen/Methylacrylat-Copolymere und Ethylen/Ethylacrylat-Copolymere, sowie ABS-Copolymere, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Styrol/Butadien-Copolymere und Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere wie Ethylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymere genannt.

30 Als weitere mögliche Bindemittel seien Stärkepolymere wie natürliche Stärke und Amylose, Mischungen aus Stärkepolymeren und Thermoplasten, Zuckerpolymere wie Polymaltosen, Cellulosen und Cellulosederivate wie Methylcellulosen;



Celluloseester, Celluloseether, Celluloseetherester und Cellulosenitrate, polyalkylierte oder polyoxyalkylierte Cellulosen sowie Ester hiervon, polycarboxyalkylierte Cellulosen sowie deren Alkalimetallsalze und Ester; Hydrogele wie Alginate; Naturharze wie Kolophonium, Gummi arabicum und Agar Agar genannt.

5 Weiter seien als polymere Trägermaterialien thermoplastische Elastomere genannt. Dies sind Werkstoffe, die elastomere Phasen in thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren entweder physikalisch eingemischt oder chemisch gebunden enthalten. Man unterscheidet Polyblends, in denen die elastomeren Phasen physikalisch ein-  
10 gemischt vorliegen und Block-Copolymere, in denen die elastomeren Phasen Bestandteil des polymeren Gerüsts sind. Durch den Aufbau der thermoplastischen Elastomere liegen harte und weiche Bereiche nebeneinander vor. Die harten Bereiche bilden dabei eine kristalline Netzstruktur oder eine kontinuierliche Phase, deren Zwischenräume von elastomeren Segmenten ausgefüllt sind. Aufgrund dieses Aufbaus haben diese Werkstoffe kautschukähnliche Eigenschaften.

15 Es werden fünf Hauptgruppen der thermoplastischen Elastomere unterschieden, die an dieser Stelle bevorzugt genannt seien:  
Copolyester, Polyether-Block-Amide (PEBA), Thermoplastische Polyurethane (TPU), Thermoplastische Polyolefine (TPO), Styrol-Block-Copolymere.

20 Polymere, die durch photochemische Prozesse abgebaut werden können, wie beispielsweise Ethylen/CO-Copolymere, Vinylketon-Copolymere und Polymere, welche den photochemischen Abbau initiiierende Additive enthalten, seien ebenfalls als bevorzugt genannt.

Besonders bevorzugte Polymere sind biologisch, d.h. durch natürliche Prozesse abbaubare Polymere, wie beispielsweise Stärkopolymere und Mischungen aus Stärkopolymeren und Thermoplasten, Zuckerpolymere, Cellulosen und Cellulosederivate,  
25 polyoxyalkylierte Cellulosen und Stärken, Hydrogele wie Alginate, natürlich vorkommende Harze wie Kolophonium, Gummi arabicum und Agar Agar, Homo- und Co-Polymere von Milchsäure wie Polylactide und Polylactidglycolide ebenso wie Polyglycolide, Polycaprolactone und Polymere aus der Gruppe der Poly-  
30 hydroxyalkanoate wie Poly-3-hydroxybuttersäure (PHB) und Copolymere von 3-Hydroxybuttersäure mit 3-Hydroxy-valeriansäure (PHBV).

Ganz besonders bevorzugt sind wasserlösliche und in Wasser quellende Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyvinylalkylether, Homo- und Co-Polymere von N-Vinylpyrrolidon, Homo- und Co-Polymere von Acrylsäure und von Methacrylsäure und Salze hiervon, Polyalkylenoxidether, polyalkylierter Cellulosen, polyoxyalkylierte Cellulosen, polycarboxyalkylierte Cellulosen und Derivate hiervon, Stärken und Hydrogele.

Typische Vinylpolymere oder Vinylharze sind Polyvinylhalogenide wie Polyvinylchlorid, Polyvinylchlorid-Vinylacetat und Polyvinylfluorid, Polyacrylat- und Polymethacrylatester, wie Polymethylacrylat und Polymethylmethacrylat, sowie Polystyrol und Polyvinyltoluol.

Für die Herstellung der Formkörper auf Basis Polyvinylharz sind die Weichmacher geeignet, die üblicherweise zum Weichmachen von festen Vinylharzen verwendet werden. Der einzusetzende Weichmacher hängt vom Harz und seiner Verträglichkeit mit dem Weichmacher ab. Geeignete Weichmacher sind Phosphorsäureester wie Tricresylphosphat, Phthalsäureester wie Dimethylphthalat und Dioctylphthalat, sowie Adipinsäureester wie Diisobutyladipat. Es können auch andere Ester, wie die Ester von Azelainsäure, Maleinsäure, Ricinolsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Sebacinsäure, Stearinsäure und Trimellithsäure, sowie komplexe lineare Polyester, polymere Weichmacher und epoxidierte Sojabohnenöle verwendet werden. Der Mengenanteil des Weichmachers beträgt etwa 10 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 20 bis 45 Gewichtsprozent der gesamten Zusammensetzung.

In den Formkörpern können noch weitere Bestandteile, wie Stabilisierungsmittel, Schmiermittel, Füllstoffe und Färbematerialien, enthalten sein, ohne daß dadurch die grundlegenden Eigenschaften der Zusammensetzung verändert werden. Geeignete Stabilisierungsmittel sind Antioxidantien und Mittel, die den Formkörper vor ultravioletter Strahlung und unerwünschtem Abbau während der Bearbeitung (wie Strangpressen) schützen. Einige Stabilisierungsmittel wie epoxidierte Sojabohnenöle dienen außerdem als sekundäre Weichmacher. Als Schmiermittel können beispielsweise Stearate, Stearinsäure und Polyethylen mit niedrigem Molekulargewicht verwendet werden. Diese Bestandteile können in einer Konzentration bis zu etwa 20 Gewichtsprozent der gesamten Zusammensetzung verwendet werden.

Bevorzugte Polymere aus der Gruppe der Polykondensate sind Polyamide und/oder Polyester mit einem Schmelzpunkt oder Erweichungspunkt zwischen 50°C und 160°C.

5 Besonders bevorzugte Polyamide sind Homo- oder Co-Polyamide von  $\omega$ -Amino-capronsäure,  $\omega$ -Amino- $\alpha$ -naphthensäure,  $\omega$ -Amino-caprylsäure,  $\omega$ -Amino-pelargonsäure,  $\omega$ -Amino-caprinsäure,  $\omega$ -Amino-undecylsäure,  $\omega$ -Amino-laurinsäure und/oder Caprolactam, Lactam-7, Lactam-8, Lactam-9, Lactam-10, Lactam-11 oder Lauryllactam und/oder Dimethyldiamin, Trimethyldiamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Polyetherdiamin, sowie Oxalsäure, 10 Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure und dimerisierte Fettsäuren.

15 Polymere von Caprolactam, Lauryllactam,  $\omega$ -Amino-laurinsäure,  $\omega$ -Amino-capronsäure, Hexamethyldiamin, Polyetherdiamin, Adipinsäure, dimerisierter Fettsäuren oder Mischungen hiervon sind ganz besonders bevorzugt.

20 Besonders bevorzugte Polyester sind Homo- oder Co-Polyester von  $\omega$ -Hydroxy-essigsäure,  $\omega$ -Hydroxy-propionsäure,  $\omega$ -Hydroxy-buttersäure,  $\omega$ -Hydroxy-valeriansäure,  $\omega$ -Hydroxy-capronsäure,  $\omega$ -Hydroxy- $\alpha$ -naphthensäure,  $\omega$ -Hydroxy-caprylsäure,  $\omega$ -Hydroxy-pelargonsäure,  $\omega$ -Hydroxy-caprinsäure,  $\omega$ -Hydroxy-undecylsäure,  $\omega$ -Hydroxy-laurinsäure und/oder Caprolacton, Lacton-7, Lacton-8, Lacton-9, Lacton-10, Lacton-11, Lauryllacton und/oder Ethylenglycol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, eine Mischung aliphatischer Diole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und/oder Anhydride hiervon und/oder Chloride hiervon und/oder Ester hiervon. 25

30 Polyurethane werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Isocyanaten mit höhermolekularen, mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen sowie gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und/oder monofunktionellen Kettenabbrechern hergestellt (vgl. S.H. Saunders, K.C. Frisch; Polyurethanes, Part I, High Polymer Science XVI. Interscience Publishers, New York 1962).

Als Ausgangskomponenten bei der Herstellung der Polyurethane kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 bis 136 beschrieben werden. Beispielhaft seien genannt:

5 Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (vgl. DE 1202785, US 3401190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiisocyanat sowie beliebige Gemische  
10 dieser Verbindungen, Hexahydro-1,3- und -1,4-phenyldiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie  
15 sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden (vgl. GB 874430, GB 848671), m- und p-Isocyanatophenylsulfonylisocyanate (vgl. US 3454606), perchlorierte Arylpolyisocyanate (vgl. DE 1157601, US 3277138), Diisocyanate (vgl. US 3492330), Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate (vgl. GB 99489, DE 761626), Isocyanuratgruppen aufweisende  
20 Polyisocyanate (vgl. US 3001973, DE 1022789, DE 1222067, DE 1027394, DE 1929034, DE 2004048), Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate (vgl. DE 752261, US 3394164), acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate (vgl. DE 1230778), Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (vgl. DE 1101394, US 3124605, US 3201372, GB 889050), durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate (vgl. US 3654106), Estergruppen aufweisende Polyisocyanate (vgl. GB 965474, GB 1072956, US 3567763, DE 1231688), Umsetzungs-  
25 produkte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen (vgl. DE 1072385) sowie polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate (vgl. US 3455883).

30 Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Bevorzugte Polyisocyanate sind im allgemeinen auf Toluyldiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat basierende Produkte.

Ausgangskomponenten für die Herstellung der Polyurethane sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von in der Regel 400 bis 10000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10000, vorzugsweise 1000 bis 6000, beispielsweise 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen bekannt sind.

Photochemisch abbaubare Polymere sind Polymere, welche Gruppen enthalten, die empfindlich gegenüber UV-Licht sind, oder Polymere welche Additive enthalten, die photochemische Reaktionen initiieren.

Als Polymere, welche Gruppen enthalten, die gegenüber UV-Licht empfindliche sind, seien Copolymere von Ethylen und Kohlenmonoxid genannt (vgl. US 2495286, DE 2316697, DE 3921144). Weiter seien Copolymere von Vinylmonomeren mit Ketogruppen, wie beispielsweise Methyl-vinylketon, Methyl-isopropenylketon und Ethyl-vinylketon, mit beispielsweise Polyolefinen wie Ethylen-, Propylen- und Vinyl-Verbindungen, wie beispielsweise Styrol und Methylmethacrylat, erwähnt (vgl. US 3759952, US 3811931, US 3860538, US 3878169). Solche Produkte können beispielsweise unter dem Namen Ecolyte erhalten werden und direkt als polymere Trägermaterialien oder vorzugsweise in Mischung mit anderen Polymeren verwendet werden.

Polymere, welche Additive als Initiatoren für den Photoabbau enthalten, werden vorzugsweise auf Basis von Polyolefinen wie Polyethylen, Polybutylen und Vinylharzen, wie Polystyrol und PVC verwendet. Photoreactive Additive sind vorzugsweise organische Carbonylverbindungen wie beispielsweise aromatische Aldehyde, Ketone, Diketone und Chinone. Benzophenon und dessen Derivate sind besonders bevorzugt. Eine weitere Gruppe von bevorzugten photoreaktiven Additiven sind anorganische oder organische Salze wie Chloride, Stearate und Octanoate von Übergangsmetallen wie Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Mangan. Organische Komplexe von Übergangsmetallen wie Ferrocen sowie Dithiocarbamate von Eisen und Magnesium können ebenfalls verwendet werden.

Besonders geeignete Stärkopolymere sind solche, die in Thermoplasten und Mischungen aus Stärkopolymeren und Thermoplasten verarbeitet werden können. Die Thermoplasten enthalten dabei vorzugsweise Beimischungen von photochemisch abbaubaren Polymeren.

- 5 Stärke, die als Thermoplast verarbeitet werden kann, ist beispielsweise natürliche Stärke, welche Wasser als Weichmacher enthält (vgl. EP 118240), destrukturierte Stärke (vgl. EP 304401, EP 391853), oder hydroxyalkoxylierte Stärke wie beispielsweise hydroxyethyl- und hydroxypropyl-substituierte Stärke. Weichmacher enthaltende Stärken mit hohem Amylose-Anteil können ebenso als Thermoplasten  
10 verarbeitet werden (vgl. DE 4013344). Bevorzugte Weichmacher sind Alkohole mit mehreren Hydroxygruppen, beispielsweise Glycerin, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Sorbitol und Polyvinylalkohol.

- Zu den erfindungsgemäß verwendbaren Stärkopolymer-/Thermoplasten-Mischungen gehören Mischungen, welche 6 bis 15 Gewichtsteile Stärke neben beispielsweise PVC, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Polyurethane, Polyolefine wie Polypropylen und insbesondere Polyethylen enthalten, beispielsweise erhältlich unter den Namen Ecostar, Polyclean, Amyplast und Polygrade. Bevorzugt sind  
15 Mischungen von Stärke mit Homo- und Co-Polyestern wie Poly- $\epsilon$ -caprolacton, sowie mit thermoplastischen Polyurethanen. Die für Mischungen mit Thermoplasten benutzte Stärke kann - beispielsweise mit Silanen - oberflächen-behandelt sein; sie kann aber auch getrocknet und nicht weiter modifiziert eingesetzt werden. Die Mischungen können auch Additive enthalten. Dies sind beispielsweise ungesättigte Verbindungen wie ungesättigte Fettsäureester, beispielsweise Sojaöl, Styrol/Butadien-Block-Copolymere, natürlicher Gummi, sowie organische Salze  
20 von Übergangsmetallen wie beispielsweise Kobaltnaphthenat und bekannte Antioxidantien.

- Mischungen aus Stärkopolymeren und Thermoplasten mit einem Stärke-Anteil von bis zu 95 Gewichtsprozent, welche beispielsweise durch Vermischen von Stärke mit Polymeren, welche Carboxylgruppen enthalten, wie beispielsweise  
30 Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren, erhalten werden, können ebenfalls erfindungsgemäß als Bindemittel verwendet werden (zur Herstellung vgl. EP 404727).

Als Bindemittel geeignet sind auch Mischungen aus Stärkopolymeren und Thermoplasten, welche aus Propf-Copolymeren von Stärke mit beispielsweise Malein-

säureanhydrid und Vinylmonomeren wie Styrol, Acrylnitril und Acryl- und Methacryl-monomeren wie beispielsweise Methylmethacrylat bestehen. Geeignet sind auch Copolymere, die durch Polymerisation von Ethylen in Gegenwart von mit Ziegler-Natta-Katalysatoren modifizierter Stärke erhalten werden (vgl. DE 3007433).

Als polymere Trägermaterialien oder Bindemittel sind auch bekannte Cellulosen und Cellulosederivate, beispielsweise Celluloseester wie Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat und gemischte Ester wie Celluloseacetobutytrat, ferner Celluloseether wie Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- und Natrium-carboxymethyl-cellulose, sowie Cellulosenitrat geeignet.

Bevorzugt sind Bindemittel, welche als Thermoplasten und/oder natürlich abbaubare Materialien verarbeitet werden können, beispielsweise Mischungen von Celluloseestern wie Celluloseacetat und/oder Celluloseacetobutytrat, mit biologisch abbaubaren Additiven wie beispielsweise Carbonsäureestern, welche einige Ester- und/oder Hydroxyl-gruppen enthalten, beispielsweise Ester der Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure (vgl. EP 394803). Organische Metallverbindungen wie beispielsweise Eisen(II)-acetylacetonat oder Bis-(cyclopentadienyl)-eisen oder Derivate hiervon, können zusätzlich den Mischungen beigefügt werden, um deren Abbaubarkeit zu verbessern.

Besonders bevorzugte polymere Bindemittel oder Trägermaterialien sind Cellulose/Lacton-Pfropf-Copolymere wie beispielsweise Cellulose-polyhydroxyhexanoat und Celluloseetherester wie beispielsweise Hydroxypropyl-cellulose-phthalate.

Polyhydroxyalkanoate sind Polymere von aliphatischen und aromatischen Hydroxycarbonsäuren, die durch prokaryotische Mikroorganismen gebildet werden und die durch Fermentierungsverfahren hergestellt werden können (vgl. EP 15669, EP 46344, EP 52459).

Geeignete Polyhydroxyalkanoate sind beispielsweise Polymere von 4-Hydroxybuttersäure, 4-Hydroxy-valeriansäure und 5-Hydroxy-valeriansäure, von 3-Hydroxy-derivaten gesättigter Carbonsäuren wie Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, 4-Methyl-hexansäure, 5-Methyl-hexansäure, 5-

Methyl-octansäure, 6-Methyl-octansäure und 7-Methyl-octansäure, von 3-Hydroxy-derivaten ungesättigter Carbonsäuren wie Crotonsäure, 4-Pentensäure, 4-Hexensäure, 5-Hexensäure, 6-Octensäure, 7-Octensäure, 8-Nonensäure, 9-Decensäure, 6-Dodecensäure, 5-Tetradecensäure und 5,8-Tetradecadiensäure, sowie von 3-Hydroxy-derivaten von Halogencarbonsäuren wie 6-Brom-hexansäure, 6-Chlor-hexansäure, 7-Fluor-heptansäure, 8-Brom-octansäure, 9-Fluor-nonansäure und 11-Brom-undecansäure.

Bevorzugte polymere Bindemittel oder Trägermaterialien sind Homo- und Copolymere von 3-Hydroxy-buttersäure und Copolymere hiervon mit 3-Hydroxy-valeriansäure. Solche Produkte sind unter dem Namen Biopol erhältlich.

In den polymeren Bindemitteln oder Trägermaterialien gegebenenfalls enthaltene Füllstoffe und/oder Additive sind bekannte, praxisübliche Füllstoffe/Additive oder Fasern auf anorganischer oder organischer Basis, Färbemittel wie Farbstoffe und Buntpigmente, Wasserbindemittel, oberflächenaktive Substanzen oder Mittel zu pH-Stabilisierung.

Als anorganische Füllstoffe seien Baryt, Titandioxid, Quarzsand, Fällungskieselsäuren, Kaolin, Ruß und Glas(mikro)perlen, als organische Füllstoffe Pulver auf Basis von Polystyrol oder PVC genannt.

Geeignete Fasern sind beispielsweise Glasfasern von 0,1 mm bis 1 mm Länge oder organische Fasern wie Polyester- oder Polyamid-fasern.

Zur Erzielung einer Anfärbung des Bindemittels oder Trägermaterials können übliche Farbstoffe oder Buntpigmente auf anorganischer oder organischer Basis verwendet werden, beispielsweise Eisenoxid- oder Chromoxid-Pigmente, wie auch Phthalocyanin- oder Azofarbstoff-pigmente.

Bevorzugte Wasserbindemittel, welche gegebenenfalls in die Trägermaterialien/-Bindemittel eingearbeitet werden, sind Zeolithe.

Geeignete oberflächenaktive Mittel sind beispielsweise Cellulosepulver, Aktivkohle und Kieselgele.



Besonders bevorzugt sind Emulsionspolymerisate, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polylactide, Polystyrol, Polyvinylacetate, Polybutadien, Polyacrylnitril, Polyvinylester, Polyvinylether, sowie deren Copolymere.

5 Ganz besonders bevorzugt sind emulsionspolymerisierte Copolymerisate von Methyl- und Ethylestern der Acryl- und Methacrylsäure.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel/Trägermaterialien/Formkörper/Implantate können die einzelnen Komponenten nach üblichen Mischverfahren trocken vermischt und nach üblichen Formungsverfahren, wie beispielsweise Extrusion/Strangpressen oder Formguß (injection moulding) in geeignete Formen gebracht werden.

Es ist auch möglich, die einzelnen Komponenten in geeigneten Lösungsmitteln zu lösen und aus der Lösung heraus nach üblichen Methoden zu "verspinnen".

15 Die erfindungsgemäßen festen geformten Pflanzenbehandlungsmittel sind zur Applikation dosierter Wirkstoffmengen bei Pflanzen praktisch aller Gattungen, insbesondere im Haus- und Gartenbereich, in Parkanlagen und im Forst geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Behandlung von Einzelpflanzen, vorzugsweise von krautigen Pflanzen, ein- oder mehrjährigen Sträuchern, sowie von Gehölzen, wie Büschen und Bäumen.

20 Die erfindungsgemäßen festen geformten Pflanzenbehandlungsmittel enthalten im allgemeinen zwischen 10 % und 90 %, vorzugsweise zwischen 50 % und 75 %, Herbizid-Wirkstoff sowie zwischen 90 % und 10 %, vorzugsweise zwischen 50 % und 25 %, Bindemittel.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel sind im folgenden beispielhaft beschrieben.

### Herstellungsbeispiele/Formulierungsbeispiele:

#### Beispiel 1

5 Zur Herstellung erfindungsgemäßer wirkstoffhaltiger Formkörper werden 50 Gewichtsteile Glyphosate und 50 Gewichtsteile des polymeren Trägermaterials Polyethylenoxid WSR N 80 über Differentialwaagen getrennt in die Einzugszone eines Doppelschneckenextruders vom Typ ZSK 32 (Werner & Pleiderer) ein-  
10 dosiert. Die Komponenten werden im Extruder innerhalb von 4 Minuten bei 100°C bis 130°C homogenisiert, die Schmelze bei einem Durchsatz von 1,8 kg/h extrudiert, mit Luft gekühlt und granuliert. Nach der Granulierung wird die wirkstoffhaltige Formmasse mit Hilfe einer Presse bei 120°C zu Stäben, Stiften, Streifen oder Platten verformt.

#### Beispiel 2

15 Analog Beispiel 1 werden 50 Gewichtsteile Glufosinate und 50 Gewichtsteile des polymeren Trägermaterials Polyethylenoxid WSR N 80 extrudiert und zu Formkörpern verarbeitet.

#### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden 50 Gewichtsteile Sulfosate und 50 Gewichtsteile des polymeren Trägermaterials Polyethylenoxid WSR N 80 extrudiert und zu Formkörpern verarbeitet.

#### 20 Beispiel 4

Analog Beispiel 1 werden 50 Gewichtsteile Bialaphos und 50 Gewichtsteile des polymeren Trägermaterials Polyethylenoxid WSR N 80 extrudiert und zu Formkörpern verarbeitet.

**Beispiel 5**

Analog Beispiel 1 werden 50 Gewichtsteile Glufosinate und 50 Gewichtsteile eines Copolymeren aus N-Vinyl-pyrrolidon und Vinylacetat (Luviskol VA 64) bei 80°C bis 130°C extrudiert und zu Formkörpern verarbeitet.

**5      Beispiel 6**

50 Gewichtsteile eines Blends aus Stärke und Poly-ε-caprolacton (MaterBi) werden analog Beispiel 1 mit 50 Gewichtsteilen Bialaphos bei 100°C bis 160°C zu einem Formstrang/Kabel extrudiert. Durch anschließendes Zerschneiden des Kabels werden Stifte von 2 cm Länge hergestellt.

**10     Beispiel 7**

50 Gewichtsteile eines Cellulosehydroxypropylphthalats mit einem mittleren Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl gepropfter Monomere pro Glucoseeinheit) von 2,36 und einem mittleren Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl der derivatisierten OH-Gruppen pro Glucoseeinheit) von 1,80 werden analog Beispiel 1 mit 50 Gewichtsteilen Glyphosate bei 100°C bis 160°C extrudiert, mit Luft gekühlt und granuliert. Das Granulat wird anschließend in einer Spritzgußmaschine vom Typ Arburg Allrounder (Düsentemperatur: 130°C, Werkzeugtemperatur: 30°C) zu nagelartigen Implantaten verarbeitet.

**Beispiel 8**

20     Eine Mischung aus 255 Gewichtsteilen Polyvinylalkohol Mowiol 4-88 und 45 Gewichtsteilen Glycerin wird in einem Knetter vom Typ Haake Rheomix bei 130°C und 50 Upm aufgeschmolzen und anschließend werden 100 Gewichtsteile Sulfosate dazu gegeben. Zur Homogenisierung wird dann der Ansatz 15 Minuten lang durchgeknetet. Die erhaltene Masse wird in einer Presse bei 200 bar/120°C  
25     zu Platten mit 100 cm<sup>2</sup> Fläche und 2 mm Dicke verarbeitet.

**Beispiel 9**

5 Zur Herstellung weiterer erfindungsgemäßer wirkstoffhaltiger Formkörper werden 50 Gew.-Teile N-Phosphonomethyl-glycinethylester und 50 Gew.-Teile des polymeren Trägermaterials Polyethylenoxid WSR N 80 über Differentialwaagen getrennt in die Einzugszone eines Doppelschneckenextruders vom Typ ZSK 32 (Werner & Pleiderer) eindosiert. Die Komponenten werden im Extruder innerhalb von 4 Minuten bei 100°C bis 130°C homogenisiert, die Schmelze bei einem Durchsatz von 1,8 kg/h extrudiert, mit Luft gekühlt und granuliert. Nach der Granulierung wird die wirkstoffhaltige Formmasse mit Hilfe einer Presse bei 10 120°C zu Stäben, Stiften, Streifen oder Platten verformt.

**Beispiel 10**

Analog Beispiel 9 werden 50 Gew.-Teile N-Phosphonomethyl-glycinethylester und 50 Gew.-Teile eines Copolymeren aus N-Vinyl-pyrrolidon und Vinylacetat (Luviskol VA 64) bei 80°C bis 130°C extrudiert und zu Formkörpern verarbeitet.

**Beispiel 11**

15 50 Gew.-Teile eines Blends aus Stärke und Poly-ε-caprolactam (MaterBi) werden analog Beispiel 9 mit 50 Gew.-Teilen N-Phosphonomethyl-glycinethylester bei 100°C bis 160°C zu einem Formstrang/Kabel extrudiert. Durch anschließendes Zerschneiden des Kabels werden Stifte von 2 cm Länge hergestellt.

**Beispiel 12**

20 50 Gew.-Teile eines Cellulosehydroxypropylphthalats mit einem mittleren Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl gepropfter Monomere pro Glucoseeinheit) von 2,36 und einem mittleren Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl der derivatisierten OH-Gruppen pro Glucoseeinheit) von 1,80 werden analog Beispiel 9 mit 50 Gew.-Teilen N-Phosphonomethyl-glycinethylester bei 100°C bis 160°C extrudiert, mit Luft gekühlt und granuliert. Das Granulat wird anschließend in einer Spritzgußmaschine vom Typ Arburg Allrounder (Düsentemperatur: 130°C, Werkzeugtemperatur: 30°C) zu nagelartigen Implantaten verarbeitet.

**Beispiel 13**

5 Eine Mischung aus 255 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol Mowiol 4-88 und 45 Gew.-Teilen Glycerin wird in einem Knetter vom Typ Haake Rheomix bei 130°C und 50 Upm aufgeschmolzen und anschließend werden 100 Gew.-Teile N-Phosphonomethyl-glycinethylester dazu gegeben. Zur Homogenisierung wird dann der Ansatz 15 Minuten lang durchgeknetet. Die erhaltene Masse wird in einer Presse bei 200 bar/120°C zu Platten mit 100 cm<sup>2</sup> Fläche und 2 mm Dicke verarbeitet.

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

- 5 Es werden Testpflanzen (Birken; Holunder) einer Höhe von 3 m bis 6 m und einem Stammumfang von 5 cm bis 30 cm behandelt. Die erfindungsgemäßen Formkörper ("Implantate") werden in vorgebohrte Löcher (Durchmesser ca. 6 mm, Tiefe ca. 16 mm) bündig eingesetzt, wobei 1 Implantat (ca. 0,5 g enthaltend ca. 0,30 g Wirkstoff) pro cm Stammumfang verwendet wird.

Nach 4 Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert (% der Schädigung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle).

- 10 In diesem Test zeigt beispielsweise die gemäß obiger Beschreibung angewandte Verbindung N-Phosphonomethyl-glycin-i-propylaminsalz eine komplette Abtötung der Testpflanzen.

**Beispiel B**

Es werden Testpflanzen (Birken, Holunder) einer Höhe von 3 m bis 6 m und einem Stammumfang von 5 cm bis 30 cm behandelt. Die erfindungsgemäßen Formkörper ("Implantate") werden in vorgebohrte Löcher (Durchmesser ca. 6 mm, Tiefe ca. 16 mm) bündig eingesetzt, wobei 1 Implantat (ca. 0,5 g enthaltend ca. 0,30 g Wirkstoff) pro cm Stammumfang verwendet wird.

Nach 4 Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert (% der Schädigung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle).

In diesem Test zeigt beispielsweise die gemäß obiger Beschreibung angewandte Verbindung N-Phosphonomethyl-glycinethylester eine komplette Abtötung der Testpflanzen.

**Wirkstoff-Herstellungsbeispiele:****Beispiel 1:**  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$ 

In eine Suspension von 200 g (1,2 Mol) N-Phosphonomethyl-glycin in 3000 ml Ethanol wird Chlorwasserstoff-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird die Reaktionsmischung 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend - nach Abkühlen auf Raumtemperatur - im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 1500 ml Ethanol gelöst und zu dieser Lösung wird Triethylamin (ca. 140 g) tropfenweise gegeben, bis ein Farbumschlag von rötlich-braun nach hellgelb erfolgt. Das hierbei kristallin anfallende Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 201 g (85 % der Theorie) N-Phosphonomethyl-glycin-ethylester vom Schmelzpunkt  $>220^\circ\text{C}$ .

Die "Trocknung" des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Produktes - d.h. die Entfernung des Alkohols - kann - gegebenenfalls mit technisch üblichen Zerkleinerungsverfahren kombiniert - beispielsweise nach folgenden, technisch üblichen Methoden erfolgen:

Wirbelschichttrocknung, Schaufeltrocknung oder Umlufttrocknung (jeweils gegebenenfalls mit technisch üblichen Zerkleinerungsverfahren, wie z.B. Luftstrahlmahlung, Brechern, Walzen, Mahlen kombiniert).

**Beispiel 2:**  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5 \times \text{HCl}$ 

In eine Suspension von 5,1 g (30 mMol) N-Phosphonomethyl-glycin in 80 ml Ethanol wird Chlorwasserstoff-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit Aceton verrührt und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

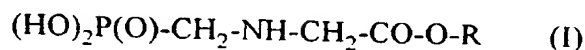
Man erhält 3,0 g (43% der Theorie) N-Phosphonomethyl-glycin-ethylester-Hydrochlorid als hygroskopische Kristalle, welche beim Erhitzen zerfließen.



### Patentansprüche

1. Systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel, bei denen die Herbizid-Wirkstoffe in homogener Verteilung in einem polymeren Trägermaterial als Bindemittel enthalten sind und die in den Bereich der Saftleitungsbahnen von abzutötenden Einzelpflanzen eingebracht werden können.
2. Verfahren zur Herstellung von festen geformten Pflanzenbehandlungsmitteln nach Anspruch 1, die in den Bereich der Saftleitungsbahnen von Einzelpflanzen eingebracht werden können, dadurch gekennzeichnet, daß systemische Herbizid-Wirkstoffe mit polymeren Trägerstoffen auspolymerisiert oder vermischt und dann ausgeformt werden.
3. Verfahren zur Behandlung von Einzelpflanzen mit systemisch wirkenden Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, bei denen die Herbizid-Wirkstoffe in einem polymeren Trägermaterial als Bindemittel enthalten sind, in den Bereich der Saftleitungsbahnen der abzutötenden Pflanzen eingebracht werden.
4. Systemische Herbizide enthaltende, feste geformte Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Formkörper oder Implantate ausgebildet sind, welche in die Zielpflanzen eingebracht werden, wonach sie vom Saftstrom der abzutötenden Pflanzen aufgelöst und in den Pflanzen verteilt werden.
5. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als systemischen Herbizid-Wirkstoff eine der Verbindungen enthalten, welche üblicherweise zur Abtötung unerwünschter Pflanzen im semi-selektiven oder nicht-selektiven Bereich der Unkrautbekämpfung verwendet werden.
6. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als systemischen Herbizid-Wirkstoff aus dem Bereich der semi-selektiven oder nicht-selektiven Herbizide Bialaphos, Glufosinate, Glyphosate oder eines von deren Salzen enthalten.

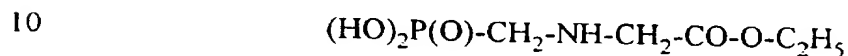
7. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Herbizid-Wirkstoffe N-Phosphonomethyl-glycinester der Formel (I)



in welcher

- 5 R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, steht, enthalten.

8. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Herbizid-Wirkstoff N-Phosphonomethyl-glycin-ethylester der Formel



enthalten.

9. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 10 % und 90 %, vorzugsweise zwischen 50 % und 75 %, Herbizid-Wirkstoff sowie zwischen 90 % und 10 %, vorzugsweise zwischen 50 % und 25 %, Bindemittel enthalten.

10. Pflanzenbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Form eines Implantats mit stabförmiger Struktur.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

T/EP 97/00727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 A01N25/34 A01N25/00 A01N57/20 //(A01N57/20,25:34,25:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 85-320770 XP002031472 & JP 60 224 601 A (DOW CHEM NIPPON KK) , 9 November 1985 see abstract	1-5
Y	---	6-10
Y	EP 0 564 945 A (BAYER AGROCHEM KK) 13 October 1993 cited in the application see the whole document ---	1-10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 1997

Date of mailing of the international search report

05.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

CT/EP 97/00727

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 11, 17 March 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89200, K.J.HAN: "Some arboricide investigations on oil palms" XP002031470 see abstract & PLANTER, vol. 55, 1979, pages 371-376, ---	6-8
Y	US 3 799 758 A (JOHN FRANZ) 26 March 1974 see column 1, line 55 - column 2, line 31 see column 6, line 62 ---	6-8
Y	US 5 408 781 A (MERVING HANS A K) 25 April 1995 see the whole document ---	1-10
Y	WO 93 14623 A (DIEFENDORF RICHARD R ;MERVING HANS A K (SE)) 5 August 1993 see the whole document ---	1-10
X	WO 91 03940 A (GOODMAN FIELDER WATTIE AUSTRAL ;INCITEC LTD (AU)) 4 April 1991 see page 3, paragraph 4 - page 4, paragraph 1 see page 5, paragraph 6 - page 6, paragraph 1 see page 18, paragraph 4 ---	1,4-6,9, 10
X	GB 2 080 687 A (ENVIRONMENTAL CHEMICALS INC) 10 February 1982 see page 1, line 6 - line 8 see page 11, line 86 - line 95 see page 11, line 104 ---	1,4-6,9
P,X	DATABASE CROPU STN-International STN-accession no. 97-82206, D.SCHOLZ: "Chemical thinning in forestry - an alternative to motor-manual procedures." XP002031471 see abstract & NACHRICHTENBL.DTSCH.PFLANZENSCHUTZDIENSTES , vol. 49, no. 2, 1997, pages 21-23, ---	1-6
1 4 A	US 5 340 578 A (DORWORTH CHARLES E) 23 August 1994 see the whole document ---	1-10
-/--		

T/EP 97/00727

Relevant to claim No.	
-----------------------	--

1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 97/00727

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0564945 A	13-10-93	AU 3680393 A BR 9301512 A CA 2093486 A CN 1078850 A HU 64673 A JP 6024903 A NZ 247355 A SK 33393 A ZA 9302525 A	14-10-93 16-11-93 10-10-93 01-12-93 28-02-94 01-02-94 27-11-95 10-11-93 08-11-93
US 3799758 A	26-03-74	BE 774349 A BG 18585 A CA 936865 A CH 571306 A CY 837 A DE 2166573 A DE 2167051 B DE 2152826 A FR 2129327 A GB 1366379 A KE 2599 A NL 7114487 A,B OA 3838 A SE 400695 B SE 399267 B SE 400158 B SU 963446 A US 4840659 A US 3977860 A US 4659860 A	24-04-72 25-02-75 13-11-73 15-01-76 10-09-76 03-10-74 08-03-79 21-09-72 27-10-72 11-09-74 27-02-76 12-09-72 24-12-71 10-04-78 06-02-78 20-03-78 30-09-82 20-06-89 31-08-76 21-04-87
US 5408781 A	25-04-95	SE 453713 B US 5459961 A US 5207021 A US 5505021 A AU 594875 B AU 1509788 A CA 1285390 A CA 2038018 A US 5425201 A	29-02-88 24-10-95 04-05-93 09-04-96 15-03-90 27-10-88 02-07-91 24-01-92 20-06-95

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

itional Application No

T/EP 97/00727

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5408781 A		US 4905410 A US 5010684 A US 5485698 A	06-03-90 30-04-91 23-01-96
WO 9314623 A	05-08-93	AU 1420892 A EP 0625004 A	01-09-93 23-11-94
WO 9103940 A	04-04-91	AU 6425990 A CA 2025367 A CN 1050122 A EP 0491813 A	18-04-91 16-03-91 27-03-91 01-07-92
GB 2080687 A	10-02-82	US 4405360 A US 4400374 A AU 554834 B AU 7346181 A	20-09-83 23-08-83 04-09-86 28-01-82
US 5340578 A	23-08-94	CA 2104126 A	09-01-95
EP 0741969 A	13-11-96	AU 5080496 A CN 1140014 A JP 9012408 A	07-11-96 15-01-97 14-01-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00727

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N25/34 A01N25/00 A01N57/20 //(A01N57/20,25:34,25:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 85-320770 XP002031472 &amp; JP 60 224 601 A (DOW CHEM NIPPON KK) , 9.November 1985 siehe Zusammenfassung</p>	1-5
Y	---	6-10
Y	<p>EP 0 564 945 A (BAYER AGROCHEM KK) 13.Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---</p>	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23.Mai 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05.06.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
EP 97/00727

C.(Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 11, 17.März 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 89200, K.J.HAN: "Some arboricide investigations on oil palms" XP002031470 siehe Zusammenfassung & PLANTER, Bd. 55, 1979, Seiten 371-376, ---	6-8
Y	US 3 799 758 A (JOHN FRANZ) 26.März 1974 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 31 siehe Spalte 6, Zeile 62 ---	6-8
Y	US 5 408 781 A (MERVING HANS A K) 25.April 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-10
Y	WO 93 14623 A (DIEFENDORF RICHARD R ;MERVING HANS A K (SE)) 5.August 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-10
X	WO 91 03940 A (GOODMAN FIELDER WATTIE AUSTRAL ;INCITEC LTD (AU)) 4.April 1991 siehe Seite 3, Absatz 4 - Seite 4, Absatz 1 siehe Seite 5, Absatz 6 - Seite 6, Absatz 1 siehe Seite 18, Absatz 4 ---	1,4-6,9, 10
X	GB 2 080 687 A (ENVIRONMENTAL CHEMICALS INC) 10.Februar 1982 siehe Seite 1, Zeile 6 - Zeile 8 siehe Seite 11, Zeile 86 - Zeile 95 siehe Seite 11, Zeile 104 ---	1,4-6,9
P,X	DATABASE CROPU STN-International STN-accession no. 97-82206, D.SCHOLZ: "Chemical thinning in forestry - an alternative to motor-manual procedures." XP002031471 siehe Zusammenfassung & NACHRICHTENBL.DTSCH.PFLANZENSCHUTZDIENSTES , Bd. 49, Nr. 2, 1997, Seiten 21-23, ---	1-6
	---	-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00727

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 340 578 A (DORWORTH CHARLES E) 23.August 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-10
P,A	EP 0 741 969 A (BAYER AGROCHEM KK) 13.November 1996 siehe Seite 5, Zeile 22 - Zeile 26 -----	1-10

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die für dieselbe Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
/EP 97/00727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0564945 A	13-10-93	AU 3680393 A	14-10-93
		BR 9301512 A	16-11-93
		CA 2093486 A	10-10-93
		CN 1078850 A	01-12-93
		HU 64673 A	28-02-94
		JP 6024903 A	01-02-94
		NZ 247355 A	27-11-95
		SK 33393 A	10-11-93
		ZA 9302525 A	08-11-93
US 3799758 A	26-03-74	BE 774349 A	24-04-72
		BG 18585 A	25-02-75
		CA 936865 A	13-11-73
		CH 571306 A	15-01-76
		CY 837 A	10-09-76
		DE 2166573 A	03-10-74
		DE 2167051 B	08-03-79
		DE 2152826 A	21-09-72
		FR 2129327 A	27-10-72
		GB 1366379 A	11-09-74
		KE 2599 A	27-02-76
		NL 7114487 A,B	12-09-72
		OA 3838 A	24-12-71
		SE 400695 B	10-04-78
		SE 399267 B	06-02-78
		SE 400158 B	20-03-78
		SU 963446 A	30-09-82
		US 4840659 A	20-06-89
		US 3977860 A	31-08-76
		US 4659860 A	21-04-87
US 5408781 A	25-04-95	SE 453713 B	29-02-88
		US 5459961 A	24-10-95
		US 5207021 A	04-05-93
		US 5505021 A	09-04-96
		AU 594875 B	15-03-90
		AU 1509788 A	27-10-88
		CA 1285390 A	02-07-91
		CA 2038018 A	24-01-92
		US 5425201 A	20-06-95

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5408781 A		US 4905410 A	06-03-90
		US 5010684 A	30-04-91
		US 5485698 A	23-01-96
-----		-----	-----
WO 9314623 A	05-08-93	AU 1420892 A	01-09-93
		EP 0625004 A	23-11-94
-----		-----	-----
WO 9103940 A	04-04-91	AU 6425990 A	18-04-91
		CA 2025367 A	16-03-91
		CN 1050122 A	27-03-91
		EP 0491813 A	01-07-92
-----		-----	-----
GB 2080687 A	10-02-82	US 4405360 A	20-09-83
		US 4400374 A	23-08-83
		AU 554834 B	04-09-86
		AU 7346181 A	28-01-82
-----		-----	-----
US 5340578 A	23-08-94	CA 2104126 A	09-01-95
-----		-----	-----
EP 0741969 A	13-11-96	AU 5080496 A	07-11-96
		CN 1140014 A	15-01-97
		JP 9012408 A	14-01-97
-----		-----	-----